



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 44 28 641 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 28 641.4
㉑ Anmeldetag: 12. 8. 94
㉒ Offenlegungstag: 15. 2. 96

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 F 8/00
B 01 F 17/00
C 09 K 19/38
// C 08 F 20/04, 20/08,
22/02, 22/04, 12/30,
28/02, 30/02, 26/00,
20/34

DE 44 28 641 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Kistenmacher, Axel, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE;
Antonietti, Markus, Prof. Dr., 35043
Marburg-Schroeck, DE; Conrad, Juergen, 35037
Marburg, DE

㉖ Mesomorphe Komplexe aus Polyelektrolyten und Tensiden, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Filme, Folien, Fasern, Formkörper und Beschichtungen hieraus

㉗ Mesomorphe Komplexe aus anionischen Polyelektrolyten, kationischen Polyelektrolyten und/oder Polyampholyten und kationischen, anionischen, nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden.

DE 44 28 641 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 95 508 087/448

6/29

Beschreibung

Die vorliegend Erfindung betrifft neue mesomorphe Komplexe aus anionischen Polyelektrolyten, kationischen Polyelektrolyten und/ oder Polyampholyten und kationischen, anionischen, nichtionischen und/ oder amphoteren Tensiden. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zu deren Herstellung sowie Filme, Folien, Fasern, Formkörper und Beschichtungen hieraus.

Es ist bekannt, daß sich zwischen Polyelektrolyten und entgegengesetzt geladenen Tensiden spontan Polyelektrolytkomplexe ausbilden. Auch die Komplexbildung zwischen Polyelektrolyten und nichtionischen Tensiden ist beschrieben. Die Mehrzahl der entsprechenden Publikationen beschäftigt sich mit wäßrigen Lösungen dieser Komplexe, wohingegen nur wenig über die Eigenschaften und die Struktur derartiger Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe als Feststoffe bekannt ist.

Die EP-A 492 188 (1) beschreibt feste, amorphe Komplexe aus Polyelektrolyten und gegensätzlich geladenen oberflächenaktiven Mitteln, die als Sorbentien für die Reinigung von durch organische Verbindungen kontaminiertem Wasser eingesetzt werden können. Die Komplexe werden dabei als Präzipitate erhalten, indem der Polyelektrolyt und das Tensid in einem Lösungsmittel vermischt werden oder dadurch, daß der Polyelektrolyt in einer Lösung des Tensids durch Polymerisation hergestellt wird.

Die DD-A 2 70 012 (2) beschreibt die Herstellung von Membranen aus einem Polyelektrolytkomplex, bestehend aus Cellulosesulfat und einem kationischen Tensid. Die Herstellung der Membranen erfolgt so, daß ein Film von Cellulosesulfat mit einer wäßrigen Lösung des kationischen Tensids zu einem amorphen Polyelektrolytkomplex präzipitiert wird.

Die aus diesen amorphen Polyelektrolytkomplexen aufgebauten Materialien wie Filme oder Membranen sind oftmals in ihren mechanischen, thermischen oder anwendungstechnischen Eigenschaften noch verbesserungsbefähigt. Daher lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, derartige Materialien mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten mesomorphen Komplexe aus Polyelektrolyten und Tensiden gefunden.

Als "mesomorph" werden hierbei Substanzen oder Materialien mit > einer mesomorphen Phase, d. h. mit flüssigkristalliner Struktur, bezeichnet, bei denen — zumindest in bestimmten Bereichen — eine Ordnung der molekularen Bausteine oder eine Ordnung der übermolekularen Aggregate vorliegt. Sie unterscheiden sich von amorphen Substanzen bzw. Materialien z. B. dadurch, daß sie aufgrund ihrer Anisotropie besondere optische Eigenschaften aufweisen.

Offenbar ist hier für eine Reihe von Anwendungen die Orientierung bzw. Ordnung der molekularen Bausteine und übermolekularer Aggregate in einer mesoskopischen oder größeren Dimension höchst vorteilhaft. Vom Ordnungsgrad des Materials werden u. a. die mechanischen, thermischen und auch die optischen Eigenschaften des betreffenden Materials beeinflußt.

Hier wird also durch die Orientierung der molekularen Bausteine und der übermolekularen Aggregate im Vergleich zu dem entsprechenden amorphen Material eine Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften oder gar das Auftreten von neuen, wünschenswerten Eigenschaften erzielt.

Der Nachweis der mesomorphen Struktur der erfindungsgemäßen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe gelingt eindeutig mittels der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie. Hier zeigen sich einer oder mehrere schmale Streuphasen, die eine flüssigkristalline Morphologie kennzeichnen. Weiterhin zeigen polarisationsmikroskopische Aufnahmen unter gekreuzten Polarisatoren bei den meisten mesomorphen Strukturen typische Texturen doppeltbrechender Domänenstrukturen an.

Die erfindungsgemäßen mesomorphen Komplexe aus Polyelektrolyten und Tensiden bestehen aus einem oder einer Mischung aus mehreren Polyelektrolyten und einem oder einer Mischung aus mehreren Tensiden. Dabei können die Komplexe vorzugsweise

- aus einem oder mehreren anionischen Polyelektrolyten und einem oder mehreren kationischen und/ oder nichtionischen Tensiden oder
- aus einem oder mehreren kationischen Polyelektrolyten und einem oder mehreren anionischen und/ oder nichtionischen Tensiden oder
- aus einem oder mehreren anionischen Polyelektrolyten, kationischen Polyelektrolyten und/ oder Polyampholyten und einem oder mehreren nichtionischen Tensiden oder
- aus einem oder mehreren Polyampholyten und einem oder mehreren ionischen, amphoteren und/ oder nichtionischen Tensiden aufgebaut sein.

Unter Polyampholyten sollen nach außen neutrale amphotere Polyelektrolyte verstanden werden.

Als anionische Polyelektrolyte werden normalerweise solche verwendet, welche 20 bis 100 mol-% von einer oder einer Mischung von mehreren der folgenden Monomereinheiten der Gruppe (1) enthalten:

Gruppe (1): Monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, deren Alkalimetallsalze und/ oder Ammoniumsalze, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure oder Vinyllessigsäure; weiterhin monoethylenisch ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, deren Halbester, Anhydride, Alkalimetallsalze und/ oder Ammoniumsalze, z. B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Methylmalonsäureanhydrid; weiterhin Sulfogruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropylester oder Methacrylsäure-3-sulfopropylester; weiterhin Phosphonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, z. B. Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder

Acrylamidomethylpropanphosphonsäure.

Diese Polyelektrolyte können in der Säureform, teilneutralisiert oder vollständig neutralisiert eingesetzt werden. Bis zu 80 mol-% der Monomereinheiten des anionischen Polyelektrolyten können hierbei aus einem oder mehreren nichtionischen Monomeren der Gruppe (2) bestehen:

Gruppe (2): C₁- bis C₂₀-Alkyl- und Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Stearylacrylat, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat; weiterhin (Meth)Acrylsäureester von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen, die mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon umgesetzt sind; weiterhin Amide und N-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-Dialkylacrylamide mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid oder N-Octadecylacrylamid, Maleinsäuremonomethylhexylamid, Maleinsäuremonodecylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylamidoglykolsäure; weiterhin Alkylaminoalkyl(meth)acrylate, z. B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylat; weiterhin Vinylester, z. B. Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, wobei diese nach der Polymerisation auch verseift vorliegen können; weiterhin N-Vinyl-Verbindungen, z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol oder 1-Vinyl-2-methylimidazol; weiterhin Vinylderivate von C₁- bis C₁₈-Alkoholen, Vinylderivate von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Vinylderivate von Polyäthylenoxiden wie Polyäthylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid; weiterhin lineare, verzweigte oder cyclische Olefine, z. B. Ethen, Propen, Butene, Isobuten, 1-Penten, Cyclopenten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Okten, 2,4,4'-Trimethylpenten-1, 1-Nonen, 1-Decen, Styrol oder dessen Derivate wie α -Methylstyrol, Inden, Dicyclopentadien oder reaktive Doppelbindungen tragende höhere Olefine wie Oligopropen und Polyisobuten.

Als kationische Polyelektrolyte werden normalerweise solche verwendet, welche 20 bis 100 mol-% von einer oder mehreren der folgenden Monomereinheiten der Gruppe (3) enthalten:

Gruppe (3): Quaternäre Ammoniumgruppen tragende ethylenisch ungesättigte Monomere entweder als Salze, wie sie durch Umsetzung der basischen Aminofunktionen mit Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, erhalten werden, oder in quaternisierter Form (geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid), z. B. Dimethylaminoethylacrylathydrochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat-methosulfat, Dimethylaminopropylmethacrylamid-methochlorid, Dimethylaminopropylmethacrylamid-methosulfat, Vinylpyridiniumsalze oder 1-Vinylimidazoliumsalze.

Diese Polyelektrolyte können in der Basenform, neutralisiert oder vollständig neutralisiert eingesetzt werden. Bis zu 80 mol-% der Monomereinheiten des kationischen Polyelektrolyten können hierbei aus einem oder mehreren nichtionischen Monomeren der Gruppe (2) bestehen.

Einsetzbare Polyampholyte (amphotere Polyelektrolyte) werden in der Regel durch Copolymerisation von 20 bis 80 mol-% von Monomeren aus der Gruppe (1) und aus Gruppe (3) hergestellt, wobei die restlichen 0 bis 80 mol-% aus nichtionischen Monomeren der Gruppe (2) bestehen können.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkylglycerylethersulfonate, Fettalkoholpolyglykolethermethylcarboxylate, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sulfobernsteinsäurehalb- und diester, Alkylphenolethersulfate sowie Alkyl- und Dialkylphosphate. Typische Verbindungen dieser Art sind beispielsweise C₈- bis C₁₈-Alkylsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxylierte C₁₂- bis C₁₆-Alkanole.

Als anionische Tenside eignen sich außerdem sulfatierte Fettsäurealkanolamine, α -Sulfofettsäureester oder Fettsäuremonoglyceride. Weitere geeignete anionische Tenside sind Fettsäureester oder Fettsäuresarkoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isothionate.

Die anionischen Tenside können in Form der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen wie Mono-, Di- oder Triethanolamin oder anderer substituierter Amine vorliegen. Zu den anionischen Tensiden gehören auch die üblichen Seifen, d. h. die Alkalimetallsalze der natürlichen Fettsäuren.

Als nichtionische Tenside (Nonionics) sind z. B. Polyäthylenoxidaddukte wie Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymerisate, Fettsäureester von Polyhydroxyverbindungen, z. B. Sorbitanalkylester, Glycerinalkylester, Fettsäurealkylolamide oder Fettsäurealkylolamidooxethylate, sowie Anlagerungsprodukte von 3 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkylsulfonamid verwendbar. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Als kationische Tenside werden normalerweise solche verwendet, welche Ammoniumgruppen enthalten, wobei der Ammoniumverbindung ein offenkettiges Amin zugrundeliegen kann, z. B. C₈- bis C₁₈-Alkyltrimethylammoniumchloride oder -bromid, Diallyldimethylammoniumchlorid oder Lauryl-benzyl-dimethylammoniumchlorid. Geeignet sind auch kationische Tenside, denen ein cyclisches Amin oder Imin zugrundeliegt, z. B. Pyridinium-, Imidazolinium-, Piperidinium-, Oxazolinium- oder Pyrimidiniumgruppen enthaltende kationische Tenside.

Geeignete amphotere Tenside, die nach außen neutral sind, tragen in der Regel basische Gruppen wie Aminogruppen und saure Gruppen wie Sulfonat-, Sulfat- oder Carboxylgruppen. Geeignete amphotere Tenside sind beispielsweise Mono- und Di-Alkylaminopropylaminocarbonsäuren und Phosphoglyceride.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen mesomorphen Polyelektrolyt-Komplexe erfolgt bevorzugt dergestalt, daß eine Lösung eines Tensids, meist im stöchiometrischen Überschuß in bezug auf die ionischen Gruppen des Polyelektrolyten, zu einer (teil)neutralisierten wäßrigen Lösung des Polyelektrolyten mit zum

Tensid entgegengesetzt geladenen ionischen Gruppen zugegeben werden. Zur Auflösung des präzipitierten Komplexes, der noch eine amorphe Struktur aufweist, wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein organisches Lösungsmittel zugegeben, vorzugsweise ein nicht in jedem Verhältnis mit Wasser mischbarer Alkohol wie 2-Butanol, ein Ester, insbesondere Carbonsäureester, wie Essigsäureethylester, ein Ether wie Tetrahydrofuran, ein Keton wie Butanon oder eine Mischung solcher Lösungsmittel, in dem der Komplex wieder auflösbar ist. Gegebenenfalls kann durch mehrmaliges Waschen der organischen Phase mit Wasser im Sinne eines Sol-Gel-Separationsprozesses überschüssiges Tensid und Salz ausgewaschen werden.

Durch Verdampfen des organischen Lösungsmittels aus der erzeugten Lösung oder Gelphase wird der Polyelektrolyt-Tensid-Komplex mit mesomorpher Struktur als Feststoff, z. B. als Film, erhalten. In der Lösung bzw. Gelphase des mesomorphen Polyelektrolyt-Tensid Komplexes können hierbei noch weitere Komponenten wie Polymere oder niedermolekulare Verbindungen, z. B. Weichmacher, Verdicker, Verträglichkeitsvermittler, Farbstoffe, Lichtstabilisatoren aber auch strukturstabilisierende Komponenten wie Glasfasern oder Kohlenstofffasern, mit anwesend sein, die dann in den resultierenden Feststoff mit eingebaut werden.

Weiterhin ist es möglich, Filme oder Schichten aus den mesomorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen auf geeignete anorganische oder organische Trägermaterialien aus der erzeugten Lösung oder Gelphase durch Verdampfen des organischen Lösungsmittels aufzubringen und so eine Beschichtung mit dem mesomorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplex zu erreichen.

Zur Herstellung des amorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes als Vorstufe in Lösung ist auch die Zugabe von nichtneutralisierten Tensiden (z. B. Didodecylmethylamin) zu nichtneutralisierten Polyelektrolyten (z. B. Polyacrylsäure) möglich.

Die Bereitstellung der erfindungsgemäßen mesomorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen kann auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, indem man sie im Sinne der vorliegenden Erfindung durch Verarbeitung aus der Schmelze der entsprechenden amorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe herstellt. Dazu kann eine Schmelze eines entsprechenden thermoplastischen Polyelektrolyten mit einem entsprechenden Tensid versetzt oder die Mischung eines entsprechenden Polyelektrolyten und eines entsprechenden Tensids geschmolzen und die Schmelze in einem formgebenden Prozeß weiterverarbeitet werden. Durch beispielsweise Extrusion des geschmolzenen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes lassen sich so Stränge, Profile, Platten, Rohre oder Beschichtungen herstellen.

Insbesondere lassen sich durch Coextrusion mit weiteren Polymeren die gewünschten Materialeigenschaften erreichen. Formteile und Folien aus thermoplastischen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen lassen sich durch Spritzgießen bzw. Kalandrieren herstellen.

Die Verarbeitung aus der Schmelze macht oft das Zumischen verschiedener Hilfsmittel, z. B. von Weichmachern, erforderlich.

Weiterhin können der Schmelze des Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes weitere Komponenten wie Stabilisatoren, Füllstoffe oder Farbstoffe hinzugefügt werden. Gegebenenfalls können auch Mischungen des Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes mit weiteren Polymeren und Verträglichkeitsvermittlern aus der Schmelze verarbeitet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch in der Technik einsetzbare Materialien, d. h. Filme, Folien, Fasern, Formkörper und Beschichtungen, wobei unter Formkörpern beispielsweise Stränge, Profile, Platten, Rohre aber auch körnige Massen oder Granulate zu verstehen sind, welche die erfindungsgemäßen mesomorphen Komplexe aus Polyelektrolyten und Tensiden enthalten oder aus ihnen bestehen.

Der Gehalt dieser Materialien an den erfindungsgemäßen mesomorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen beträgt üblicherweise 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere 50 bis 100 Gew.-%, vor allem 80 bis 100 Gew.-%.

Die genannten erfindungsgemäßen Materialien eignen sich beispielsweise als Materialien für die Herstellung von nichtporöser Membranen, als Verpackungsmaterial (z. B. als Sperrfolie für Gase), für die Herstellung von Hohlfasern, als Beschichtungsmaterial oder als Komponenten in optischen oder elektrooptischen Bauteilen.

Aufgrund der anisotropen Eigenschaften des Materials weisen die aufgezählten technischen Artikel verbesserte mechanische, thermische oder Anwendungseigenschaften gegenüber den entsprechenden herkömmlichen technischen Artikeln auf, beispielsweise lassen sich mit diesen Materialien sauerstoffundurchlässige Folien herstellen, die für die Verpackung von leicht verderblichen Lebensmitteln vorteilhaft eingesetzt werden können.

Herstellungs- und Charakterisierungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung von Polystyrolsulfonat-Natriumsalz (PSSNa)

Anionisch polymerisiertes Polystyrol ($M_w = 449\,000$ g/mol, $M_w/M_n (1,05)$) wurde mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxid analog der Vorschrift von H. Vink in das Natriumsalz von Polystyrolsulfonsäure übergeführt (H. Vink, Makromol. Chem. 182, 279, 1981). Der Sulfonierungsgrad S wurde elementaranalytisch bestimmt und betrug $S > 0,9$. Das Polystyrolsulfonat-Natriumsalz wurde gegen vollentsalztes Wasser dialysiert und gefriergetrocknet.

Beispiele 2 bis 5

Herstellung des Komplexes aus PSSNa und Alkyltrimethylammoniumchlorid

PSSNa (5,0 g) wurde in 0,01-molarer wäßriger Natriumsulfatlösung (400 ml) gelöst. Ein 1,5-facher stöchiometrischer Überschuss an Alkyltrimethylammoniumchlorid wurde zugegeben.

trischer Überschuß von Dodecyltrimethylammoniumchlorid (9,6 g), gelöst in vollentsalztem Wasser (100 ml), wurde tropfenweise zugegeben. Der präzipitierte Komplex wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Das Dodecyltrimethylammoniumchlorid (Beispiel 2) wurde durch 10,6 g Tetradecyltrimethylammoniumchlorid (Beispiel 3), 11,6 g Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (Beispiel 4) und 12,7 g Octadecyltrimethylammoniumchlorid (Beispiel 5) ersetzt. Umsetzungen und Aufarbeitungen wurden analog zu Beispiel 2 durchgeführt.

Beispiele 6 bis 9

Reinigung der PSSNa-Alkyltrimethylammoniumchlorid-Komplexe aus den Beispielen 2 bis 5

Der präzipitierte Komplex, der noch gewisse Mengen an überschüssigem Tensid und an gebildetem Salz enthielt, wurde in 2-Butanol gelöst. Es wurde vollentsalztes Wasser zugegeben, bis eine Phasentrennung in eine komplexreiche Gelphase und eine tensid- und salzreiche wäßrige Phase eintrat. Die wäßrige Phase wurde verworfen und der Sol-Gel-Trennungsprozeß mehrfach wiederholt, bis die Wasserphase praktisch frei von Halogenid-Ionen war (Nachweis mit AgNO_3).

Beispiele 10 bis 13

Herstellung von mesomorphen Filmen aus den gereinigten PSSNa-Alkyltrimethylammoniumchlorid-Komplexen der Beispiele 6 bis 9

Die Gelphase des Komplexes in 2-Butanol wurde auf eine planare Glasplatte gegossen, welche mit Oktadecyltrichlorsilan vorbehandelt worden war. Die zweidimensionale Geometrie des sich ausbildenden Filmes wurde hierbei durch einen variabel einstellbaren Blechrahmen vorgegeben, der auf der Glasoberfläche montiert war. Nachdem das Lösungsmittel 2-Butanol langsam verdampft war, konnte der Film leicht von der Glasoberfläche abgezogen werden.

Beispiele 14 bis 17

Messung der Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme der mesomorphen Filme aus den Beispielen 10 bis 13

Die Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme wurden mit einer Anton Paar Kompakt Kratky-Kamera mit einer $\text{Cu-K}\alpha$ -Quelle (Phillips pw1830 Generator) gemessen. Die Monochromatisierung wurde mit einem Nickel-Filter vorgenommen. Es erfolgte eine Pulshöhen-Diskriminierung. Die Messungen wurden in einem Streuvektor-Bereich von $1,0 \cdot 10^{-3} \text{Å}^{-1}$ bis $9,0 \cdot 10^{-2} \text{Å}^{-1}$ durchgeführt. Der Streuvektor s ist definiert durch $s = 2/\lambda \cdot \sin \Theta$, wobei 2Θ den Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl kennzeichnet und λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung bedeutet.

Die Tabelle nach Beispiel 21 zeigt die Resultate der Messungen an den Filmen aus den Beispielen 10 bis 13.

Beispiel 18

Herstellung eines Komplexes aus Polyacrylsäure und Dodecyltrimethylammoniumchlorid

Polyacrylsäure (5,0 g, $M_w = 250\,000 \text{ g/mol}$) wurde in Wasser aufgelöst und mit NaOH in das Natriumsalz übergeführt. Unter Rühren wurde eine Lösung von Dodecyltrimethylammoniumchlorid (24 g) in Wasser (200 ml) zugetropft. Der ausgefallene Komplex wurde abfiltriert.

Beispiel 19

Reinigung des Komplexes aus Beispiel 18

Die Reinigung erfolgte in Analogie zu dem in den Beispielen 6 bis 9 angegebenen Verfahren.

Beispiel 20

Herstellung eines mesomorphen Films aus dem gereinigten Komplex aus Beispiel 19

Der mesomorphe Film wurde in Analogie zu dem in den Beispielen 10 bis 13 angegebenen Verfahren hergestellt.

Beispiel 21

Messung der Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme des mesomorphen Films aus Beispiel 20

Die Messung erfolgte nach dem in den Beispielen 14 bis 17 angegebenen Verfahren. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Resultate der Messung an dem Film aus Beispiel 20.

Tabelle

Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme (Lage des Hauptpeaks)

Beispiel Nr.	I/cps	s/nm ⁻¹
14	98	0,34
15	93	0,32
16	88	0,285
17	260	0,245
21	305	0,30

Patentansprüche

1. Mesomorphe Komplexe aus anionischen Polyelektrolyten, kationischen Polyelektrolyten und/oder Polyampholyten und kationischen, anionischen, nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden.
2. Verfahren zur Herstellung von mesomorphen Komplexen aus Polyelektrolyten und Tensiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden amorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe in organischen Lösungsmitteln löst und diese Lösungsmittel aus der erzeugten Lösung oder Gelphase verdampft.
3. Verfahren zur Herstellung von mesomorphen Komplexen aus Polyelektrolyten und Tensiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man sie durch Verarbeitung aus der Schmelze der entsprechenden amorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe herstellt.
4. Filme, Folien, Fasern, Formkörper und Beschichtungen, enthaltend mesomorphe Komplexe aus Polyelektrolyten und Tensiden gemäß Anspruch 1.